

Abstract

The present invention provides a method for producing ethylene homo-and copolymers, particularly comprising the steps of using a catalyst produced by the following method comprising reacting the phosphorus compound, silane compound and mixture solution dissolved in alcohols, then reacting the obtained solution with titanium compound again, and preactivating the obtained catalyst by reacting with organic magnesium compounds as main catalyst, and producing ethylene homo- and copolymers by adding a saturated hydrocarbon compounds containing halogen during polymerization.

The present invention provides a method for producing ethylene homo- and copolymers with high yield, and having a bimodal molecular structure resulted from a high molecular tail, while maintaining their narrow molecular distribution.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. ⁷
C08F 10/02(11) 공개번호 특2002-0056819
(43) 공개일자 2002년07월10일(21) 출원번호 10-2001-0076519
(22) 출원일자 2001년12월05일

(30) 우선권주장 1020000085530 2000년12월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인 삼성종합화학주식회사
유현식
충청남도 서산시 대산읍 독곶리 산 222-2번지(72) 발명자 김상열
대전광역시유성구전민동세종아파트101동1302호
양춘병
대전광역시유성구전민동세종아파트111동208호
박지용
대전광역시유성구전민동세종아파트111동1001호
이원
대전광역시유성구전민동세종아파트108동304호

(74) 대리인 특허법인 원전

심사청구 : 있음

(54) 에틸렌 중합체 및 공중합체 제조방법

요약

본 발명은 에틸렌 중합체 및 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알코올에 용해시킨 마그네슘 용액에 인 화합물, 실란 화합물, 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합용액 등을 차례로 반응시키고, 다시 티타늄 화합물과 반응시킨 후, 이를 유기 마그네슘 화합물과의 반응으로 전환성시킨 것을 주촉매로 사용하고, 중합시에 할로젠이 함유된 포화탄화수소 화합물을 주입하여 에틸렌 중합체 및 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에서는 좁은 분자량 분포를 유지한 채, 고분자량 테일을 발현시켜 이정의 분자구조를 나타내는 중합체 및 공중합체를 높은 수율로 제조하는 방법을 제안하고자 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에틸렌 중합체 및 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알코올에 용해시킨 마그네슘 용액에 인 화합물, 실란 화합물, 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합용액 등을 차례로 반응시키고, 다시 티타늄 화합물과 반응시킨 후, 이를 유기 마그네슘 화합물과의 반응으로 전환성시킨 것을 주축대로 사용하고, 중합시에 할로젠이 함유된 포화탄화수소 화합물을 주입하여 에틸렌 중합체 및 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

알려진 바와 같이 중합 및 공중합을 위한 많은 공정과 촉매가 개발되었다. 특별히, 여러 분야에의 응용을 위해서 평균 분자량은 높으면서, 좁은 분자량 분포를 가지는 특성을 나타내는 중합 및 공중합체의 제조가 요구되고 있다. 높은 평균 분자량과 좁은 분자량 분포 특성을 가지는 중합 및 공중합체는 좋은 기계적 물성을 가지는 장점이 있다.

마그네슘을 포함하는 에틸렌 중합 및 공중합용 촉매는 매우 높은 촉매활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 액상 및 기상 중합용으로도 적합하다. 에틸렌 액상 중합은 벌크 에틸렌이나 이소 펜탄, 헥산과 같은 용매 내에서 이루어지는 중합 공정을 말하며, 이에 사용되는 촉매는 높은 활성이 요구된다. 그리고 이와 더불어 분자량 분포는 에틸렌 중합체의 물성을 결정하는 중요한 변수이며, 특히 좁은 분자량 분포를 가지는 에틸렌 중합체는 사출 가공품에 매우 유리한 중요한 특성이라 할 수 있다.

제조하는 고분자의 분자량을 높이게 되면, 인장 강도가 높아지는 장점이 있으나, 가공성이 떨어져서 가공시 갈라진 틈이 생기는 등의 문제점이 발생한다. 이의 문제점을 극복하기 위해서는 분자량을 높이면서, 분자량 분포에 고분자량 테일을 도입하면 된다. 특별히 고분자량 테일을 도입하는 방법은 인장 강도를 증가시키면서도, 가공성에 큰 영향을 주지 않기 때문에 이상적인 방법이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 제조된 촉매를 전환성시키고 중합시 할로젠이 함유된 포화탄화수소를 주입하는 간단한 방법으로, 분자량 분포가 좁으면서 분자량 분포곡선에서 이정의 구조를 나타내는 에틸렌 중합 및 공중합체를 높은 수율로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 에틸렌 중합체 및 공중합체의 제조방법은 (1) 다음 공정으로 제조하여 전환성시킨 고체 착물 티타늄 촉매; (i) 지지체인 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉반응시켜 마그네슘 용액을 제조하고, (ii) 전자공여체로서 인 화합물과, 알콕시기를 갖는 실란 화합물을 반응시킨 다음, (iii) 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합용액을 접촉 반응시켜 고체로 재결정화하여 촉매 전구체를 합성하고, (iv) 촉매전구체를 티타늄 화합물과 다시 반응시켜 고체 착물 티타늄 촉매를 제조하고, (v) 고체 착물 티타늄 촉매를 유기 마그네슘 화합물과 반응시켜 전환성화시킨다; (2) 주 기올표 제 II족 및 제 III족 유기금속 화합물; 그리고 (3) 중합시에 주입되는 할로젠이 함유된 포화탄화수소 화합물의 존재하에서 에틸렌의 중합 또는 공중합을 실시하는 것을 특징으로 한다.

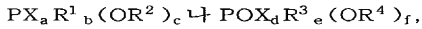
본 발명에 이용되는 촉매의 제조를 위해 사용되는 할로젠화 마그네슘 화합물의 종류에는 염화마그네슘, 요오드화마그네슘, 브로마마그네슘, 그리고 브롬화마그네슘과 같은 디할로젠화마그네슘; 메틸마그네슘 할라이드, 에틸마그네슘 할라이드, 프로필마그네슘 할라이드, 부틸마그네슘 할라이드, 이소부틸마그네슘 할라이드, 헥실마그네슘 할라이드, 아밀마그네슘 할라이드 등과 같은 알킬마그네슘 할라이드; 메톡시마그네슘 할라이드, 에톡시마그네슘 할라이드, 이소프로폭시마그네슘 할라이드, 부톡시마그네슘 할라이드, 그리고 옥톡시마그네슘 할라이드와 같은 알콕시마그네슘 할라이드; 페녹시마그

네습 할라이드, 그리고 메틸페녹시마그네슘 할라이드와 같은 아릴옥시마그네슘 할라이드를 예로 들 수 있다. 또한 상기의 마그네슘 화합물을 2개 이상 혼합해서 사용하거나, 다른 금속과의 착화합물 형태로 사용하여도 효과적이다. 본 발명에서 사용한 마그네슘 용액은 전술한 할로젠화 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에서 알코올 용매를 사용하여 용액으로 제조할 수 있다.

본 발명에 사용되는 탄화수소 용매의 종류로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 그리고 케로센과 같은 지방족 탄화수소, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 시클로헥산, 그리고 메틸시클로헥산과 같은 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 큐렌, 그리고 시오텐과 같은 방향족 탄화수소를 들 수 있다.

할로젠화 마그네슘 화합물을 마그네슘 화합물 용액으로 전환시 전술한 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에서 알코올이 사용된다. 알코올의 종류로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 옥타데실알코올, 벤질알코올, 페닐에틸알코올, 이소프로필벤질알코올, 쿠밀알코올과 같은 1~20개의 탄소원자를 함유하는 알코올을 들 수 있고, 바람직한 알코올은 1~12개의 탄소원자를 함유하는 알코올이 좋다. 알코올의 총량은 마그네슘 화합물 1몰당 약 2.0몰~10몰의 범위가 바람직하고, 용해 온도는 알코올의 종류에 따라 다르지만, 약 0℃~150℃, 용해 시간은 약 15분~5시간, 바람직하기로는 약 30분~4시간 동안 실시하는 것이 좋다.

본 발명에 사용되는 인 화합물은 다음의 일반식으로 대표된다.



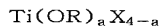
여기서 X는 할로젠 원자이고, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 는 1~20개의 탄소원자를 가진 탄화수소류로, 알킬, 알케닐, 아릴 등이며, 각각 같거나 다를 수도 있다. 그리고 $a + b + c = 3$ 이며, $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, d + e + f = 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3$ 이다. 이들의 예에는 삼염화인, 삼브롬화인, 디에틸클로로포스파이트, 디페닐클로로포스파이트, 디에틸브로모포스파이트, 디페닐브로모포스파이트, 디메틸클로로포스파이트, 페닐클로로포스파이트, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리노말부틸포스파이트, 트리옥틸포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리에틸포스페이트, 트리노말부틸포스페이트, 트리페닐포스페이트 등이 있으며, 이외에도 상기식을 만족하는 다른 인화합물도 사용될 수 있다. 이들의 사용량은 마그네슘 화합물 1몰당 0.25몰 이하가 적당하며, 더욱 바람직하게는 1몰당 0.2몰 이하가 적당하다.

본 발명에 사용되는 또다른 전자 공여체인 알콕시기를 가지는 실란 화합물은 다음의 일반식으로 대표된다.



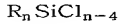
여기서 R은 탄소가 1~12개인 탄화수소, n은 1~3의 자연수이다. 구체적으로는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 비닐트리아부톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트, 메틸트리아릴록시실란 등의 화합물이 있다. 이들의 양은 마그네슘 1몰당 0.05~3몰이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 0.1~2몰이다.

본 발명에서 사용되는 티타늄 화합물은 다음의 일반식으로 나타낼 수 있다.



여기서 R은 탄소원자 1~10개의 알킬기, X는 할로젠 원자, 그리고 a는 0~4의 정수이다. 상기 일반식을 만족하는 티타늄 화합물의 종류로는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 와 같은 사할로젠화 티타늄, $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 그리고 $Ti(O(i-C_4H_9))_3Br$ 와 같은 삼할로젠화 알콕시티타늄, $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 그리고 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 와 같은 이할로젠화 알콕시티타늄, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ 그리고 $Ti(OC_4H_9)_4$ 와 같은 테트라알콕시티타늄을 예로 들 수 있다. 또한 이들의 혼합물도 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 티타늄 화합물은 할로젠 함유 티타늄 화합물이며, 더욱 바람직한 티타늄 화합물은 테트라클로로티타늄이다.

본 발명에서 사용되는 실리콘 화합물은 다음의 일반식으로 표현될 수 있다.



여기서 R은 수소, 또는 탄소수가 1~10개인 알킬, 알콕시, 할로알킬, 아릴기 또는 탄소수가 1~8개인 할로시릴, 할로시릴알킬기이며, n은 0~3의 정수이다. 이를 만족하는 화합물로는 테트라클로로실리콘과 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란 등과 같은 트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 메틸페닐디클로로실란 등과 같은 디클로로실란, 트리메틸클로로실란 등과 같은 모노클로로실란을 예로 들 수 있으며, 상기한 실리콘 화합물의 혼합물도 본 발명에 사용할 수 있다. 바람직한 실리콘 화합물은 테트라클로로실리콘이다.

마그네슘 화합물 용액을 재결정시킬 때 사용하는 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합물의 양은 마그네슘 화합물 1몰당 0.1~200몰이 적당하며, 바람직하게는 0.1몰~100몰이고, 더욱 바람직한 것은 0.2몰~80몰이다. 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합비는 몰비로 0.05~0.95가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 0.1~0.8이다. 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합물과의 반응은 충분히 낮은 온도에서 행하여 촉매 입자를 결정화시키는 것이 좋은데, 이것은 반응조건에 따라 재결정된 고체 성분의 모양, 크기가 많이 변화하여 중합체의 부피 밀도(bulk density)에 영향을 주기 때문이다. 바람직하게는 $-70^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$ 에서 접촉반응을 실시하는 것이 좋고, 더욱 바람직하기로는 $-50^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ 에서 수행하는 것이 유리하다. 접촉 반응 후 서서히 반응 온도를 올려서 $50^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 에서 0.5~5시간 동안 반응시킨다.

상기와 같이 제조된 촉매 전구체를 상기에 기술한 일반식 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (R은 탄화수소기, X는 할로젠원자, 그리고 a는 0~4의 자연수)로 나타내어 질 수 있는 티타늄 화합물과 더 반응시키게 된다. 그 중 테트라클로로티타늄이 가장 좋으며, 마그네슘 화합물 1몰당 1몰~20몰, 더욱 바람직하게는 1몰~10몰의 양을 반응시키는 것이 좋다. 반응은 $40^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 에서 0.5시간~5시간 동안 수행한다.

상기의 과정을 통해서 얻어진 촉매는 R_aMgX_b (여기서 R은 탄소원자 1~10개의 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 알키닐기를 가리키고, X는 할로젠이다. a, b는 0~2의 정수이고, $a+b=2$ 의 관계를 갖는다)의 일반식으로 나타내어지는 유기 마그네슘 화합물과 반응시켜 전환성화시키게 된다. 구체적인 유기 마그네슘의 종류로는 메틸마그네슘클로라이드, 메틸마그네슘브로마이드, 메틸마그네슘아이오다이드, 에틸마그네슘클로라이드, 에틸마그네슘브로마이드, 프로필마그네슘클로라이드, 부틸마그네슘클로라이드, 펜틸마그네슘브로마이드, 헥실마그네슘브로마이드, 옥틸마그네슘클로라이드, 데실마그네슘브로마이드, 도데실마그네슘브로마이드, 이소프로필마그네슘클로라이드, 이소부틸마그네슘클로라이드, 이소부틸마그네슘브로마이드, 터셔리부틸마그네슘클로라이드, 사이클로펜틸마그네슘클로라이드, 사이클로펜틸마그네슘브로마이드, 사이클로헥실마그네슘클로라이드, 디부틸마그네슘, 디에틸마그네슘, 디옥틸마그네슘 등이 있으며, 이외에도 상기의 일반식을 만족하는 화합물이면 가능하다. 이때 사용되는 유기 마그네슘 화합물은 할로젠화 마그네슘 화합물 1몰당 0.02~1몰의 양을 사용한다. 바람직하게는 마그네슘 화합물 1몰당 0.1몰~0.5몰의 비율로 주입하는 것이 좋다. 유기 마그네슘을 본 발명에서 제시한 양 이상으로 사용할 경우에는 촉매의 활성을 급격하게 떨어뜨리거나, 촉매의 형상을 파괴하게 된다. 또한, 반응온도에 따라서도 촉매의 형태가 크게 변하기 때문에 충분히 낮은 온도에서 수행하는 것이 좋다. 바람직하게는 $-50^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$, 더욱 바람직하게는 $-20^{\circ}C \sim 30^{\circ}C$ 에서 수행하는 것이 유리하다. 접촉반응 후 서서히 반응온도를 올려서 $40^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 에서 0.5시간~5시간 동안 반응시킨다.

본 발명에서 제시된 촉매는 에틸렌의 중합 및 공중합에 유익하게 사용된다. 공중합 단량체로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센과 같은 탄소수 3개 이상의 α -올레핀이 사용된다.

에틸렌 중합체 및 공중합체 제조를 위한 중합 반응은 주촉매로서 본 발명에 기술된 방법으로 제조된 티타늄 촉매를, 조촉매로서 주기율표 제 II족 및 제 III족의 유기금속 화합물로 한 촉매계를 사용하여 수행된다.

조촉매로 사용되는 유기금속 화합물로서는 MR_n 의 일반식으로 표기할 수 있는데, 여기에서 M은 마그네슘, 칼슘, 아연, 붕소, 알루미늄, 갈륨과 같은 주기율표 II족 또는 IIIA족 금속 성분이며, R은 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 옥틸, 데실과 같은 탄소수 1~20개의 알킬기를 나타내며, n은 금속 성분의 원자가를 표시한다. 이들 중에서 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄과 같은 탄소수 1개~6개의 알킬기를 가진 트리알킬알루미늄과 이들의 혼합물은 보다 더 유익하다. 경우에 따라서는 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 디이소부틸알루미늄히드ريد과 같은 한 개 이상의 할로젠 또는 히드리드를 갖는 유기알루미늄 화합물도 사용될 수 있다.

중합 반응은 유기용매 없이 수행하는 기상 또는 벌크 중합이나, 유기 용매 존재하에서 수행하는 액상 슬러리 중합 방법 모두가 가능하다. 기상중합의 경우 반응계 내, 촉매의 양은 중합 부피 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자를 기준으로 할 때, 약 0.001~5밀리몰, 바람직하게는 약 0.001~1.0밀리몰, 더욱 바람직하게는 약 0.01~0.5 밀리몰로 하는 것이 좋다. 유기 금속 화합물의 바람직한 농도는 유기금속 원자로 계산하여 촉매 중 티탄 원자의 몰당 약 1~2000몰이며, 더욱 바람직하게는 약 5~500몰이 유익하다. 액상 슬러리 중합의 경우에는 헥산, 노르말 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 알칸 화합물과 시클로알칸과 같은 방향족 화합물 등의 비극성 유기 용매를 사용하게 되는데, 이 중 헥산이 가장 좋으며, 촉매 활성에 영향을 주지 않도록 사용 전에 정제되어야 한다. 바람직한 고체착물 티타늄 촉매의 중합 반응계상의 농도는 용제 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자로 약 0.001~5밀리몰, 바람직하게는 약 0.001~0.5밀리몰이다.

고분자량 테일이 발현된 분자구조를 갖는 중합체를 얻기 위해서는 중합시에 할로젠이 함유된 포화탄화수소 화합물을 주입하는 것이 필수적이다. 에틸클로라이드, 클로로포름, 터셔리부틸클로라이드, 테트라클로로메탄, 에틸브로마이드, 터셔리부틸아이오다이드, 노르말부틸브로마이드, 노르말부틸아이오다이드, 노르말부틸플루오라이드와 같이 염소 또는 브롬, 플루오르, 요오드의 할로젠을 하나 이상 포함하고, 탄소수가 1~10인 화합물 또는 혼합물의 사용이 가능하다. 그 중 에틸클로라이드가 가장 바람직하다. 할로젠을 포함한 포화탄화수소 화합물은 반응계 내 주입하는 촉매의 티타늄 원자에 대해 0.5~20의 몰비로, 더욱 바람직하게는 2~10의 비율로 주입하였을 시에 촉매 활성과 분자량 분포 측면에서 가장 좋은 효과를 나타내었다. 또한 할로젠을 포함한 포화탄화수소 없이 중합하게 되면, 상대적으로 높은 분자량을 가진 중합체의 비율이 줄어든 중합체를 얻을 수 있다.

중합 반응 온도는 일반적으로 약 20~200℃가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 20~95℃의 높은 온도에서 수행한다. 단량체의 압력은 대기압에서 100기압 사이가 적절하며, 더욱 바람직하기로는 2~50기압의 압력이 적당하다.

중합체의 분자량은 수소 주입량을 통해서 조절하는, 잘 알려진 방법을 이용할 수 있다. 분자량은 이 분야에서 통상적으로 널리 알려진 용융지수(ASTM D 1238)로 나타내고 일반적으로 분자량이 적을수록 그 값이 크게 나타난다. 중합체의 분자량 분포는 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정하여 얻었으며, 이의 측정방법은 이 분야에서 통상적으로 알려진 방법을 사용하였다.

실시에 및 비교예실시에 및 비교예

본 발명을 다음의 실시예와 비교예를 통하여 더 상세히 설명한다. 그러나 본 발명이 이들 예에 국한되어 있는 것은 아니다.

실시에 1 실시예 1

촉매 제조촉매 제조

고체 착물 티타늄 촉매성분은 다음의 단계의 과정을 통하여 제조되었다.

(i) 단계 : 마그네슘 용액의 제조

질소 분위기의 기계식 교반기가 설치된 1리터 반응기에 $MgCl_2$ 9.5g, 테칸 500ml를 넣고 500rpm으로 교반시킨 후, 2-에틸헥산을 72ml를 투입하고, 온도를 120℃로 올린 다음 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후에 얻어진 균일용액을 상온으로 식혔다.

(ii) 단계 : 마그네슘 용액과 인 화합물 및 알콕시 실란화합물의 접촉 반응

상온으로 식힌 마그네슘 용액에 트리에틸포스파이트 7.4 ml와 실리콘테트라에톡사이드 15.0ml를 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다.

(iii) 단계 : 티타늄 화합물, 실리콘 화합물의 혼합 용액 처리

(ii) 단계에서 제조된 용액을 상온으로 조정하고 테트라클로로티타늄 90ml와 테트라클로로실리콘 90ml 혼합용액을 2시간 동안 적가하였다. 적가가 완료되면 1시간에 걸쳐 반응기의 온도를 80℃로 승온시켜 1시간 동안 유지하였다. 교반을 정지한 후 상층의 용액을 분리한 다음 남은 고체층에 테칸 300ml와 테트라클로로티타늄 100ml를 연속으로 주입하고 온도를 100℃로 상승시킨 뒤 2시간 유지하였다. 반응 후 반응기를 실온으로 냉각하고 헵탄 400 ml를 주입하여 세척하였다.

(iv) 단계 : 티타늄 화합물과의 반응

(iii) 단계에서 제조된 슬러리에 헵탄 150ml와 테트라클로로티타늄 150ml를 차례로 주입하였다. 2시간에 걸쳐서 반응기 온도를 95℃까지 상승시킨 후, 4시간 동안 이 온도를 유지한 후, 상온으로 냉각시켰다. 교반기를 정지시키고, 미반응 유리 테트라클로로티타늄 화합물이 제거될 때까지 헥산 400ml를 주입하여 세척하였다. 제조된 고체 촉매의 티타늄 함량은 5.0%이었다.

촉매의 전환성화촉매의 전환성화

슬러리 상태의 촉매가 담겨진 반응기의 온도를 20℃로 조정하고, 1몰 디부틸마그네슘 60ml를 1시간에 걸쳐서 적가하였다. 20℃의 온도를 유지한 채, 5시간 동안 교반시켰다.

중합중합

2리터 용량의 고압 반응기를 오븐에 말린 후 뜨거운 상태로 조립했다. 질소와 진공을 교대로 3회 조작하여 반응기 안을 질소 분위기로 만들었다. 드라이 노말 헥산 1000ml를 반응기에 주입하고, 트리아이소부틸알루미늄, 에틸클로라이드 0.09mmol을 차례로 주입한 후, 티타늄 원자 기준으로 전환성화된 고체 촉매 0.03mmol을 주입하고, 수소 1000ml를 주입하였다. 교반기를 700rpm으로 고정하여 작동시키고, 반응기의 온도를 80℃로 올리고 에틸렌 압력을 80psi로 조정된 다음 한 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합이 끝난 후 반응기의 온도를 상온으로 내리고, 중합 내용물에 과량의 에탄올 용액을 가하여 반응을 종결시켰다. 생성된 중합체는 필터로 걸러서 분리 수집하고, 50℃의 진공 오븐에서 6시간 이상 건조하였다.

중합 활성(kg 폴리에틸렌/밀리몰 Ti)은 사용한 촉매량(밀리몰 Ti)당 생성된 중합체의 무게(g)비로 계산하였다. 중합 결과는 용융지수(g/10분), 분자량 분포(M_w/M_n), 고분자량 테일 발현 정도(M_z/M_w)와 함께 표 1에 나타내었다.

실시에 2실시에 2

실시에 1의 촉매 전환성화 과정 중 디부틸마그네슘 1몰 용액 120ml를 주입하였고, 중합 실험 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 3실시에 3

실시에 1의 촉매 전환성화 과정 중 디부틸마그네슘 대신에 디에틸마그네슘 1몰 용액 60ml를 주입하였고, 중합 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 4실시에 4

실시에 1의 촉매 전환성화 과정 중 디부틸마그네슘 대신에 부틸마그네슘클로라이드 1몰 용액 60ml를 주입하였고, 중합 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 5실시에 5

실시에 1의 중합 조건 중 에틸클로라이드 주입량을 0.27mmol로 변경하여 실시하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 6실시에 6

실시에 1의 중합 조건 중 에틸클로라이드 대신에 클로로포름을 0.09mmol 주입하여 실시하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 7실시에 7

실시에 1의 중합 조건 중 에틸클로라이드 대신에 터셔리부틸클로라이드를 0.09mmol 주입하여 실시하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 8실시에 8

실시에 1의 중합 조건 중 에틸클로라이드 대신에 디클로로에탄을 0.09mmol 주입하여 실시하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 9실시에 9

실시에 1의 중합 조건 중 에틸클로라이드 대신에 디클로로메탄을 0.09mmol 주입하여 실시하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

실시에 10실시에 10

실시에 1의 중합 조건 중 에틸클로라이드 대신에 페닐클로라이드를 0.09mmol 주입하여 실시하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

비교예 1비교예 1

실시에 1의 촉매 전환성화 과정을 생략하여 실시하였다. 제조된 촉매의 티타늄 함량은 5.0%이었다. 중합반응은 실시예 1의 조건에서 에틸클로라이드를 주입하지 않고, 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

비교예 2비교예 2

실시에 1의 촉매 전활성화 과정을 생략하여 실시하였다. 제조된 촉매의 티타늄 함량은 5.0%이었다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

비교예 3비교예 3

실시에 1에서 제조된 촉매를 사용하여 에틸클로라이드를 주입하지 않은 조건으로 중합을 실시하였으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[표 1]

유기 마그네슘			할로젠화 알칸	활성	MI	Mw/Mn		Mz/Mw
	종류	주입량(ml)	종류	농도(mmol)	KgPE/g촉매	g/10min		
실시에 1	Bu ₂ Mg	60	EC	0.09	4.87	2.89	6.7	9.1
실시에 2	Bu ₂ Mg	120	EC	0.09	4.25	2.23	7.0	10.4
실시에 3	Et ₂ Mg	60	EC	0.09	4.66	3.07	7.0	8.4
실시에 4	BuMgCl	60	EC	0.09	4.34	2.10	7.3	8.9
실시에 5	Bu ₂ Mg	60	EC	0.27	4.52	2.57	6.9	9.4
실시에 6	Bu ₂ Mg	60	CHCl ₃	0.09	4.79	2.81	7.3	9.0
실시에 7	Bu ₂ Mg	60	t-BuCl	0.09	4.65	2.40	7.5	8.8
실시에 8	Bu ₂ Mg	60	DCE	0.09	4.46	2.46	7.5	8.1
실시에 9	Bu ₂ Mg	60	DCM	0.09	4.42	2.44	7.4	8.4
실시에 10	Bu ₂ Mg	60	PC	0.09	4.18	2.16	7.7	8.1
비교예 1	—	—	—	—	4.01	3.32	6.8	4.2
비교예 2	—	—	EC	0.09	4.23	3.12	7.1	4.5
비교예 3	Bu ₂ Mg	60	—	—	3.92	2.88	7.9	5.0

*) 유기 마그네슘

Bu₂Mg ; 디부틸마그네슘

할로젠화알칸

EC ; 에틸클로라이드

CHCl₃ ; 클로로포름

*t-BuCl ; 터셔리부틸클로라이드

DCE ; 디클로로에탄

DCM ; 디클로로메탄

PC ; 페닐클로라이드

발명의 효과

상기와 같이 본 발명의 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법에 따라 촉매의 높은 활성 및 좁은 분자량 분포를 유지한 채, 고분자량 테일이 발현되어 이정의 분자 구조를 가지는 중합체를 얻을 수 있으며, 좁은 분자량 분포와 고분자량 테일이 발현된 분자구조를 가지는 중합체는 높은 기계적 물성을 나타내어 사출 등의 제품에 응용되었을 시에 좋은 제품 특성을 나타낼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(1) 다음 공정에 의해 제조되는 전환성화된 고체 착물 티타늄 촉매; (i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 용액을 제조하고, (ii) 전자공여체로서 인 화합물과, 알콕시기를 갖는 실란 화합물을 반응시킨 다음, (iii) 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합용액을 접촉 반응시켜 고체로 재결정화하여 촉매 전구체를 합성하고, (iv) 촉매전구체를 티타늄 화합물과 다시 반응시켜 고체 착물 티타늄 촉매를 제조하고, (v) 고체 착물 티타늄 촉매를 유기 마그네슘 화합물과 반응시켜 전환성화 시킨다; (2) 주기율표 제 II족 또는 제 III족 유기금속 화합물; 및 (3) 중합시에 투입되는 할로겐이 함유된 포화탄화수소의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 인 화합물은 일반식 $PX_aR^1_b(OR^2)_c$ 또는 $POX_dR^3_e(OR^4)_f$ (X 는 할로젠 원자이고, R^1, R^2, R^3, R^4 는 1~20개의 탄소원자를 가진 탄화수소류로, 알킬, 알케닐 또는 아릴이며, 각각 같거나 다를 수도 있고, $a + b + c = 3$ 이며, $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, d + e + f = 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3$)로 표시되는 화합물이고, 알콕시기를 갖는 실란 화합물은 $R_nSi(OR)_{4-n}$ (R 은 탄소가 1~12개인 탄화수소, n 은 1~3의 자연수)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 인 화합물은 삼염화인, 삼브롬화인, 디에틸클로로포스파이트, 디페닐클로로포스파이트, 디에틸브로모포스파이트, 디페닐브로모포스파이트, 디메틸클로로포스파이트, 페닐클로로포스파이트, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리노말부틸포스파이트, 트리옥틸포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리에틸포스페이트, 트리노말부틸포스페이트 또는 트리페닐포스페이트이고, 알콕시기를 갖는 실란 화합물은 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 에틸트리이소프로톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트 또는 메틸트리아릴록시실란인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 티타늄 화합물과 실리콘 화합물은 각각 일반식 $Ti(OR)_3X_{4-a}$ (R 은 탄소원자 1~10개의 알킬기, X 는 할로젠 원자, 그리고 a 는 0~4의 정수)과 R_nSiCl_{4-n} (R 은 수소, 또는 탄소수가 1~10개인 알킬, 알콕시, 할로알킬, 아릴기 또는 탄소수가 1~8개인 할로시릴 또는 할로시릴알킬기이며, n 은 0~3의 정수)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 티타늄 화합물은 $TiCl_4, TiBr_4, TiI_4$ 와 같은 사할로젠화 티타늄, $Ti(OCH_3)Cl_3, Ti(OC_2H_5)Cl_3, Ti(OC_2H_5)Br_3, Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 와 같은 삼할로젠화 알콕시티타늄, $Ti(OCH_3)_2Cl_2, Ti(OC_2H_5)_2Cl_2, Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2, Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 와 같은 이할로젠화 알콕시티타늄 또는 $Ti(OCH_3)_4, Ti(OC_2H_5)_4, Ti(OC_4H_9)_4$ 와 같은 테트라알콕시티타늄 또는 이들의 혼합물이고, 실리콘 화합물은 테트라클로로실리콘, 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란과 같은 트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 메틸페닐디클로로실란과 같은 디클로로실란 또는 트리메틸클로로실란과 같은 모노클로로실란인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 6.

제 4항에 있어서, 티타늄 화합물은 테트라클로로티타늄이고, 실리콘 화합물은 테트라클로로실리콘인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 촉매의 전환성화에 사용되는 유기 마그네슘 화합물은 일반식 R_aMgX_b (여기서 R은 탄소원자 1~10개의 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 알킬닐기를 가리키고, X는 할로젠이고, a, b는 0~2의 정수이며, $a + b = 2$ 의 관계를 갖는다)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 유기 마그네슘 화합물은 메틸마그네슘클로라이드, 메틸마그네슘브로마이드, 메틸마그네슘아이오다이드, 에틸마그네슘클로라이드, 에틸마그네슘브로마이드, 프로필마그네슘클로라이드, 부틸마그네슘클로라이드, 펜틸마그네슘브로마이드, 헥실마그네슘브로마이드, 옥틸마그네슘클로라이드, 데실마그네슘브로마이드, 도데실마그네슘브로마이드, 이소프로필마그네슘클로라이드, 이소부틸마그네슘클로라이드, 이소부틸마그네슘브로마이드, 터셔리부틸마그네슘클로라이드, 사이클로펜틸마그네슘클로라이드, 사이클로펜틸마그네슘브로마이드, 사이클로헥실마그네슘클로라이드, 디부틸마그네슘, 디에틸마그네슘 또는 디옥틸마그네슘인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 중합시에 주입되는 할로젠이 함유된 포화탄화수소는 에틸클로라이드, 클로로포름, 터셔리부틸클로라이드, 테트라클로로메탄, 에틸브로마이드, 터셔리부틸아이오다이드, 노르말부틸브로마이드, 노르말부틸아이오다이드 또는 노르말부틸플루오라이드인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합체 또는 공중합체 제조방법.